

НОВІ ЛІНІЙНІ ПОЛІУРЕТАНИ НА ОСНОВІ ПРИРОДНО-ВІДНОВЛЮВАЛЬНИХ КОМПОНЕНТІВ

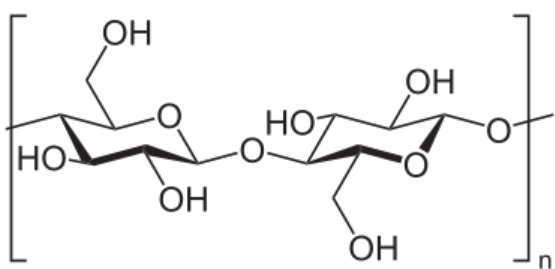
Марковська Л.А., Ахранович О.Р., Савельєва О.О., Савельєв Ю.В.

Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України,

elena_akh@ukr.net

Екологічна свідомість людства - ключовий фактор, що впливає на вибір товарів і продуктів споживання. Очевидно, що це істотно впливає на весь ланцюжок виробничого процесу: від вибору сировини до утилізації відходів [1]. Полімери на основі відновлюваної сировини останнє двадцятиріччя привертають особливу увагу дослідників завдяки двом основним причинам: насамперед це екологічне питання і розуміння того, що нафторесурси не є нескінченими.

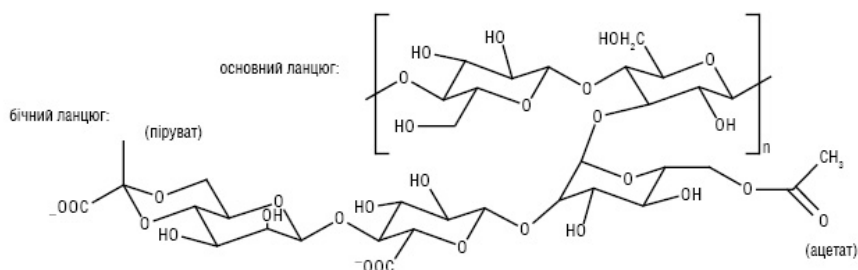
Відомо, що поліуретани займають особливе місце серед великої кількості полімерних матеріалів, яке визначається особливим комплексом властивостей і забезпечує їх широке використання. Тому створення нового покоління саме поліуретанових матеріалів, здатних до розкладання під дією біотичних та абіотичних факторів оточуючого середовища є глобальною проблемою як з точки зору «зеленої хімії» [2] та екології, так і з точки зору фундаментальної науки і проблем сучасного матеріалознавства. Введення до синтетичного полімеру природного компонента уможливорює поєднання необхідних механічних властивостей та, гіпотетично, здатності до деградації [3]. Сьогодні успіхи біотехнології забезпечили широке застосування мікробних полісахаридів, які часто називають біополімерами. Вони знаходять широке застосування в самих різних сферах людської діяльності. Деякі мікробні полісахариди близькі або навіть ідентичні полісахаридам рослин або тварин, але переважна більшість з них мають унікальну структуру, специфічну тільки для даного виду. Найбільшу популярність мають продукти на основі бактеріальної целюлози (БЦ), ксантану (Кс). Бактеріальна целюлоза (БЦ), отримана культивуванням симбіозу оцетокислих бактерій *Acetobacter xylinum* і дріжджів родів *Brettanomyces*, *Zygosaccharomyces*, *Saccharomyces*,



також відомого як *Medusomyces gisevii* J. Lindau. Продуктами життєдіяльності симбіозу є культуральна рідина і позаклітинний полімер β -1,4-глюкан, який утворюється у вигляді плівки на поверхні

культуральної рідини, ступінь полімеризації 3750-6000.

Ксантан (Кс)- Xanthan gum from *Xanthomonas campestris* (Sigma)



Авторами синтезовані лінійні поліуретани на основі екзополісахаридів: бактерійної целюлози та ксантану. Полімери отримували реакцією взаємодії суміші форполімеру на основі толуїлендіізоціанату та лапролу-1000 і поліізоціанату (10% мас.) з подовженням ланцюга екзополісахаридами за температури 60° С та інтенсивному перемішуванні. Вміст екзополісахаридів в лінійних поліуретанах: 1,32 % мас. нативної БЦ та 9,0; 22,2; 33,3% мас. нативного Кс.

Досліджено структуру нових лінійних ПУ методом ІЧ-спектроскопії. ІЧ-спектри реєстрували на ІЧ-спектрометрі «Tensor-37», фірми «Bruker» з Фур'є перетворенням в області 650 – 4000 cm^{-1} полімерних плівок – методом порушеного повного внутрішнього відображення на приставці ATR з використанням призми-кристалу алмаза (число відображень $N = 1$). На рисунках наведені спектри екзополісахаридів БЦ (3) і Кс (4) нативних, а також спектри лінійних ПУ (1, 2) із вмістом Кс і БЦ, відповідно.

На ІЧ-спектрах БЦ і Кс присутні характеристичні смуги поглинання – (3364, 3307 і 3427) cm^{-1} - валентні коливання груп ОН; смуги (2896 і 2921) cm^{-1} – валентні коливання С-Н зв'язків груп СН, відповідно.

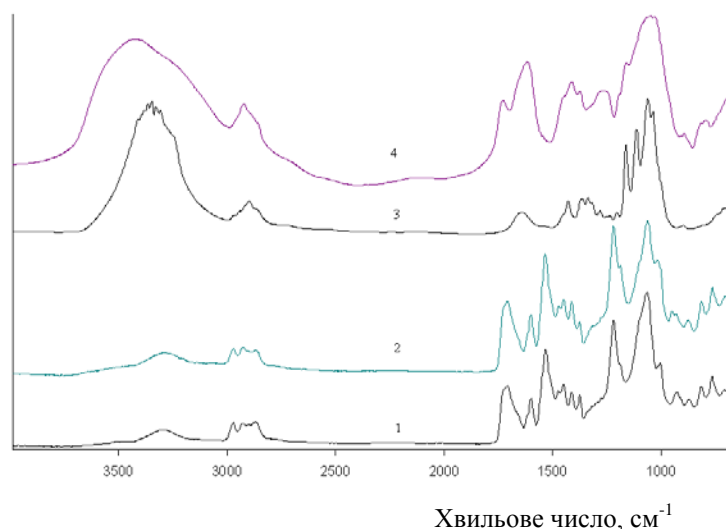


Рисунок - ІЧ-спектри лінійного ПУ/Кс-1, лінійного ПУ/БЦ-2, БЦ-нативної-3, Кс-нативного-4

На ІЧ-спектрах лінійних ПУ з різним вмістом екзополісахаридів відсутні смуги $(3364-3307 \text{ і } 3427)\text{см}^{-1}$ - валентних коливань груп ОН, що характеризують присуність нативних БЦ і Кс. Відсутня також смуга коливань в області $(2271-2275)\text{см}^{-1}$, що належить NCO-групі. Наявність характеристичних смуг, притаманних для ПУ, в області $(3298 - 3279)\text{см}^{-1}$ - валентні коливання NH-груп, смуг $(1725-1706)\text{см}^{-1}$ - валентні коливання C=O уретанових груп, а також смуг $(1640-1599)\text{см}^{-1}$ - валентні коливання C=O сечовинних груп свідчить про те, що реакція між ОН-групами екзополісахаридів і NCO-групами ізоціанатного компоненту пройшла, тобто, введені екзополісахариди БЦ і Кс в синтезованих лінійних ПУ є хімічно зв'язаними.

Дослідження фізико-механічних властивостей лінійних ПУ проводили на плівкових зразках товщиною від 100 до 500 мкм. Плівки формували на тефлонових чашках за кімнатної температури, потім сушили за температури 60°C в вакуумній шафі до постійної маси. Показано, що наявність БЦ в структурі макроланцюга лінійного ПУ навіть в кількості 1,32% мас. приводить до зменшення (\sim в 2 рази) руйнівної напруги, зменшення еластичності та значного (більше ніж в 2 рази) збільшення паропроникності та вологопоглинання.

Таблиця - Фізико-механічні властивості лінійних ПУ

Зразок ПУ	Руйнівна напруга, МПа	Відносне подовження, ϵ , %	Паропро- никність, P_i , мг/см ² год	Волого- поглинання, %
ПУ вихідний	44,0	333	0,6	0,67
ПУ/БЦ-1,32%	21,5	300	1,53	1,4
ПУ/Кс-9,0%	24,7	300	0,58	2,08
ПУ/Кс-22,2%	21,3	310	0,58	4,67
ПУ/Кс-33,3%	14,4	80	0,7	4,2

Цей факт може говорити про здатність таких ПУ до деструктивних процесів. Введення в структуру лінійного ПУ Кс також приводить до зменшення міцності таких полімерів, але в присутності 9,0 % Кс в ПУ міцність його характеризується достатньо високими показниками (24,7 МПа). Збільшення концентрацій Кс в лінійному ПУ призводить до значного погіршення його фізико-механічних властивостей: дещо збільшується паропроникність та значно вологопоглинання, що також може говорити про здатність таких ПУ до деструктивних процесів. Таким чином, отримано нові лінійні ПУ на основі екзополісахаридів. Варіювання природи та вмісту екзополісахаридів дозволить створювати полімерні матеріали з потрібними властивостями. Використання поновлювальної сировини при синтезі поліуретанів сприятиме захисту навколишнього середовища.

Дослідження виконуються у рамках цільової комплексної програми фундаментальних досліджень НАН України «**Фундаментальні проблеми створення нових речовин і матеріалів хімічного виробництва**» на 2012 – 2016 р.

1. *Gurunathan T., Mohanty Smita, Nayak Sanjay K.* A review of the recent developments in biocomposites based on natural fibres and their application perspectives // *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing.*-2015.- Vol. 77.- P. 1-25.

2. *Anastas P., Warner J.* Green Chemistry: Theory and Practice. London: Oxford University Press. 1984. 144 p.

3. *Singh B., Sharma N.* Mechanistic implications of plastic degradation / *Polymer Degradation and Stability* - 2008, V. 93, - P. 561-584.